研 究

ドーブモリブデンの低温破断特性に及ぼす試験片厚さおよび試験方法の影響

星加 哲志, 平岡 裕

岡山理科大学大学院理学研究科, 〒700-0005 岡山市理大町 1-1.

Influence of Specimen Thickness and Test Method on Low-Temperature Fracture Characteristics in Doped Molybdenum

Tetsuji Hoshika and Yutaka Hiraoka

Graduate School of Science, Okayama University of Science, 1-1 Ridai-Cho, Okayama 700-0005.

Received June 29, 1998

SYNOPSIS

In order to evaluate the strength and ductility of a material whose size and shape are limited, it is quite valid to apply the bend tests by using miniaturized specimens. In this study bend tests and tensile tests were performed for doped molybdenum with an elongated grain structure. Then influence of specimen thickness and test method on the low-temperature strength and ductility was discussed. In this study the fracture strength and ductility particularly at low temperatures were represented by two parameters, critical stress and critical temperature respectively.

Results are summarized as follows. First, influence of specimen thickness ranging 0.5–1.0mm on the critical stress and critical temperature was not recognized for doped molybdenum with an elongated grain structure. Secondly, relationship between yield strength (σ_y) by tensile tests and that (σ_{yb}) by bend tests was $\sigma_y = \sigma_{yb} / 1.74$ for doped molybdenum with an elongated and very large grain structure.

KEY WORDS

doped molybdenum, specimen thickness, test method, critical stress, critical temperature

1 緒 言

一般的にモリブデンは再結晶組織になると材料が著しく脆くなる("再結晶脆化")。このような材料の研究開発において、強度および延性等の機械的性質を評価することは必要不可欠である。しかしながら、試験に供する材料のサイズおよび形状がしばしば制約される。例えば栗下ら^{1,2)}は、MA法とHIP法を利用して炭化チタン(TiC)、炭化ハフニウム(HfC)等の炭化物を分散させたモリブデン合金を開発した。これらの合金はTZM合金に比べて高い再結晶温度および良好な低温靱性を示したが、製造上、試料のサイズが制限された。つぎにいわゆる長大粒組織を有したドーブモリブデンの場合、通常市販されているものは薄板および細線であり、製造可能な試料の形状が制限されている。また中性子照射を受けた材料の機械的性質を評価する場合、技術面および安全面から、できるだけ小さいサイズの試験片を用いて行うことが要求される。さらに、以上のようにしてサイズおよび形状の点で制約を受けるような材料に対しては、試験片加工が容易・安価であり、また治具への試験片のセットが簡便である曲げ試験が有効かつ適切な試験方法であると考え

られている。

これまでわれわれは、等軸粒組織を有したモリブデン材料に対して、曲げ試験による強度および延性に及ぼす試験片サイズの影響を調べてきた。その結果、平均結晶粒径約25 μ mの純モリブデン再結晶板の場合、試験片幅が1~4mm、試験片厚さが0.5~1mmの範囲内で、曲げ強度および延性に及ぼす試験片サイズの影響は無視できることを明らかにした³⁾。また、このような等軸粒組織を有した純モリブデンおよびモリブデン合金の場合、引張試験により得られる強度と曲げ試験により得られる強度の間につぎのような経験式が成り立つことを明らかにした⁴⁾。

$$\sigma_y = \sigma_{yb} / 1.74 \quad (1)$$

σ_y と σ_{yb} はそれぞれ引張試験と曲げ試験により得られる降伏強度である。なお最大強度についても、後述するように降伏強度と最大強度が等しくなるような温度付近で、同様につぎの式が成り立つものと推察した。

$$\sigma_m = \sigma_{mb} / 1.74 \quad (2)$$

σ_{mt} と σ_{mb} はそれぞれ引張試験と曲げ試験により得られる最大強度である。

一方長大粒組織を有したドーブモリブデンの場合、試験片幅が2~4mmの範囲内では曲げ強度に及ぼす試験片幅の影響はほとんど認められなかった⁵⁾。しかしながら、このような粒組織を有したモリブデン材料において、曲げ強度および延性に及ぼす試験片厚さの影響、曲げ試験と引張試験により得られる強度の相関性については不明である。そこで本研究では、ランタン酸化物を分散させて作製したドーブモリブデンを用いて、液体窒素温度から室温までの範囲で曲げ試験および引張試験を行った。そして、特に低温域での強度および延性に及ぼす試験片厚さおよび試験方法の影響について検討を行った。

2 実験方法

試験片厚さの影響を調べるために用いた材料は、ランタン酸化物を約0.7mol%添加し、加工度を変えて作製した2種類のドーブモリブデン板(初期板厚約1mm)であった。本材料より、試験片の長手方向と板の最終圧延方向が平行になるように曲げ試験片(Fig.1(a))を切り出した。そして試験片の片面だけを研削除去して、最終板厚が0.7mmおよび0.5mmのものを得た。一方、引張試験と曲げ試験による強度の相関性を調べるために用いた材料は、同じくランタン酸化物を約0.7mol%添加して作製したドーブモリブデン板(初期板厚約0.5mm)であった。本材料より、Fig.1に示すような形状・サイズの曲げ試験片(Fig.1(a))および引張試験片(Fig.1(b))を切り出した。

すべての試験片に対して電解研磨を施した後、約 1.3×10^{-4} Paの真空中、2373K×3.6ksの条件で再結晶熱処理を行った。熱処理後の粒組織(粒径、粒形)は光学顕微鏡を用いて調べた。Fig.2は試験片厚さの影響を調べるために用いた2種類の材料に対する組織写真である。一つは最終圧延方向に平行に著しく伸びた粗大粒組織(本研究で"Sample-L"あるいは"L材"とする)である。平均結晶粒径は、試験片の幅方向に500~600 μ m、厚さ方向に約100 μ mであった。また、この粗大粒の

粒内および粒界に数10 μ mの細粒が散在しているのを確認した。他の一つは細長く伸びているが比較的細粒組織(本研究で"Sample-S"あるいは"S材"とする)であった。平均結晶粒径は、試験片の幅方向に約40 μ m、厚さ方向に約25 μ mそして長手方向に約125 μ mであった。一方、試験方法の影響を調べるために用いた材料の粒組織は、L材とほぼ同様であった。

以上のようにして用意した試験片を用いて、引張試験および曲げ試験を行った。特に試験片厚さの影響を調べるための曲げ試験の場合、表面近くの粒組織を同等にする目的で、研削除去処理を施していない面に最大引張応力が印加するように試験片を治具にセットした。試験温度は、曲げ試験では液体窒素温度から室温の範囲で、また引張試験では約153Kから室温までの範囲であった。さらにつぎの式を用いて初期ひずみ速度を $1.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ にした。

$$\dot{\epsilon}_t = v / l_0 \quad (3)$$

$$\dot{\epsilon}_b = 6tv / (2a)^2 \quad (4)$$

v はクロスヘッド速度($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)で、 $\dot{\epsilon}_t$ と $\dot{\epsilon}_b$ はそれぞれ引張試験と曲げ試験における初期ひずみ速度である。 l_0 は試験前における引張試験片の平行部長さ(=7mm)で、 t と $2a$ はそれぞれ試験片厚さ(mm)と曲げ試験治具の支持ピン間距離(=16mm)である。引張試験による強度(σ_t)と曲げ試験による強度(σ_b)はそ

(a) Bend-test specimen

(b) Tensile-test specimen

Fig.1 Size and shape of the specimen for bend tests (a) and tensile tests (b).

Fig.2 Typical optical micrographs of doped molybdenum after recrystallization.

れそれつぎの式により算出した。

$$\alpha_1 = Pl / A_0 l_0 \quad (5)$$

$$\alpha_2 = 3\alpha P / w l^2 \quad (6)$$

P は負荷荷重(N)である。 A_0 は試験前における引張試験片の平行部断面積(mm²)で、 l は試験後における試験片平行部の長さ(mm)である。また w は曲げ試験片の幅(mm)である。

3 結果および考察

3.1 試験片厚さの影響

本研究では、低温における破断強度と延性をそれぞれ臨界応力と臨界温度という二つのパラメータで代表させた。臨界応力と臨界温度は、Fig.3に模式的に示すように、降伏強度と最大強度の温度依存性から実験的に決定される^{6,7)}。降伏強度は試験温度の低下とともに顕著に増加する。一方最大強度は、比較的高い温度域において降伏強度と同様に温度低下とともに増加するが、低温域ではあまり大きな変化を示さない。ここで降伏強度と最大強度が等しくなるような温度を臨界温度

Fig.3 Definition of critical stress and critical temperature.

Fig.4 Yield strength as a function of test temperature for sample-L.

とし、その温度における強度を臨界応力と定義する。臨界応力は、一般的に試験片の最も弱い部分に微小亀裂が発生し、それが粒界あるいは粒内を伝播する時の応力である。比較的細粒の等軸粒組織の場合、臨界応力は"粒界の破断強度"に対応する⁷⁾。また図より、臨界応力は臨界温度付近またはそれ以下の低温域において、ほぼ最大強度に等しいことがわかる。しかしながら本研究で用いるドーブモリブデンのように長大粒組織の場合、臨界応力は"粒内の破断強度"に対応すると考えられる⁸⁾。一方臨界温度は、試験片がほとんど塑性変形を示さずに破断する温度であり、いわゆる"延性-脆性遷移温度"である。また臨界温度の逆数は材料の低温における延性を表す⁷⁾。

Fig.4とFig.5はそれぞれL材における降伏強度と最大強度の温度依存性である。降伏強度は試験温度の低下とともに増加したが、試験片厚さの違いによる差はほとんど認められなかった。一方最大強度は、約173K以下の低温では試験片厚さの違いによる差は認められず、また温度依存性がほとんどなかった。なお約223K以上の温度で、最大強度は試験片厚さが小さくなるほど低くなる傾向を示したが、理由は現在のところ不明である。つぎにFig.6とFig.7はそれぞれS材における降伏強度と最大強度の温度依存性である。降伏強度は、L材と同様に、試験温度の低下とともに増加した試験片厚さの違いによる差がほとんど認められなかった。一方最大強度についても、約223K以上の温度域を除いて、L材と同様に試験片厚さの違いによる差はほとんどなかった。

L材およびS材における臨界応力に及ぼす試験片厚さの影響をFig.8に示した。また、L材およびS材における臨界温度に及ぼす試験片厚さの影響をFig.9に示した。なお、比較のため、図中に等軸粒組織を有した純モリブデンの結果³⁾を示した。L材、S材ともに、純モリブデンと同様に、0.5~1mmの範囲において臨界応力および臨界温度に及ぼす試験片厚さの影響は認められなかった。これらの結果は以下のとおり説明される。液体窒素温度で破断したL材の破面観察を行ったところ、いずれの試験片でも破壊は同程度の大きさの細かい等

Fig.5 Maximum strength as a function of test temperature for sample-L.

Fig. 6 Yield strength as a function of test temperature for sample-S.

Fig. 7 Maximum strength as a function of test temperature for sample-S.

軸粒より開始し、その後粗大粒の内部を伝播していた。例えば全破断面に占める粒界破面の割合は、試験片厚さに関係なくほぼ0%であった。L材のように長大粒組織を有した材料の場合、臨界応力は粒内の破断強度に対応し、また破壊の開始点となった細粒のサイズに依存する⁹⁾。破面観察により試験片厚さに関係なく破断様相が同様であったことにより、臨界応力に違いが認められなかったものである。つぎに臨界温度はすでに述べたように降伏強度と最大強度(臨界応力)にほぼ等しい)の両者により決定される。本研究において、0.5~1mmの範囲で降伏強度に及ぼす試験片厚さの影響はほとんどなかった。一般的に1個の結晶粒が変形するとき、その周りの結晶粒も同時に変形しなければならない。これが変形に対する拘束力となり、降伏強度に試験片厚さ依存性が現れる^{9,10)}。しかしながらL材の場合、試験片の厚さ方向の粒径は試験片の厚さ(0.5mm~1.0mm)と比べて相対的に非常に大きい。このため変形に対する拘束力に差が現れなかったものと解釈される。したがって、降伏強度および最大強度(臨界応力)に違いがなく、結果的に臨界温度にも違いが現れなかったものである。

Fig. 8 Effect of specimen thickness on critical stress.

Fig. 9 Effect of specimen thickness on critical temperature.

一方S材の破面観察を行ったところ、破壊は細長く伸びた結晶粒より開始し、その後主としてこれらの結晶粒の内部を伝播していた。全破面に占める粒界破面の割合を算出してみると、12% (0.5mm厚)、10% (0.7mm厚)、10% (1.0mm厚)となり、同等であった。このように試験片厚さに関係なく破断様相がほぼ同様であったことから、臨界応力に違いが現れなかったものと推察される。つぎに臨界温度について以下のとおり解釈された。S材の平均結晶粒径は試験片の厚さ方向に25 μ mであり、等軸粒組織を有した純モリブデンと同等である。純モリブデンの場合、試験片厚さが0.5~1mmの範囲において、降伏強度が同等であることが報告されている³⁾。したがって、S材の場合も同様に、降伏強度に試験片厚さ依存性が現れなかったものと考えられる。このようにして降伏強度および最大強度(臨界応力)に違いがなく、結果的に臨界温度にも違いが現れなかったものである。

L材の臨界応力はS材に比べて全体的に高く、また臨界温度は全体的に低かった。この違いは、両材料における破壊の開始点サイズが同程度である点を考慮すれば、伝播経路の違いに起因したものと考えられる。すなわちS材の場合、粒界破面

率がL材に比べて大きく、破壊の伝播に対する抵抗力が小さい。このため最大強度すなわち臨界応力が小さくなった。臨界温度については、両材料において降伏強度にほとんど差がなかったことより、主として最大強度の違いによって説明される。

3.2 試験方法の影響

Fig.10は、L材と同様の長大粒組織を有したドーブモリブデンに対して、曲げ試験により得られた降伏強度を引張試験により得られた降伏強度に対してプロットしたものである。データ点の添字は試験温度を示す。ここで試験片厚さが0.5mmのものをを用いたが、3.1での議論と本材料の粒組織がL材と同様である点を考慮すれば、強度に及ぼす試験片サイズの影響は無視できる。図中に比較的細かい等軸粒組織を有した純モリブデンおよびモリブデン合金に対して得られた直線関係⁴⁾を示した。データ数は少ないが、今回の長大粒組織を有したドーブモリブデンの結果も傾き1.74の直線関係に大体一致することが明らかである。本研究の結果およびこれまでの結果⁴⁾を考え合わせると、曲げ試験と引張試験による強度の違いは、粒組織にほとんど無関係であると結論される。また最大強度についても、等軸粒組織を有したモリブデン材料と同じく、臨界温度付近では降伏強度と同様の挙動をするものと推察できる。したがって、(1)式と同様の関係式((2)式)が成り立つものと推察される。

曲げ試験により得られた降伏強度および最大強度の値を用いて(1)および(2)式より引張試験に換算した臨界応力および臨界温度を算出したところ、臨界応力1030~1090MPa、臨界温度120~130Kが得られる。

4 ま と め

Fig.10 Plots of yield strength by bend tests against that by tensile tests.

(1) 著しく伸びた粗大粒組織および細長く伸びた細粒組織を有したドーブモリブデンにおいて、臨界応力および臨界温度に及ぼす試験片厚さ(0.5~1mmの範囲)の影響はほとんどなかった。この結果は、低温域において最大強度および降伏強度ともに試験片厚さ依存性がほとんどなかったことにより説明される。

(2) 著しく伸びた粗大粒組織を有したドーブモリブデンにおいて、引張試験および曲げ試験により得られた降伏強度の間に次の関係式が成り立った。

$$\sigma_y = \sigma_x / 1.74$$

また本結果は、上記の関係式が粒組織の違いに関係なく成り立つことを示唆するものである。

謝 辞

本研究において用いたドーブモリブデンは東京タングステン(株)により提供されたものである。ここに謝意を表します。材料の熱処理および破面観察については、岡山セラミックス技術振興財団・研究所の設備を利用させていただいた。

文 献

- 1) H.Kurishita, Y.Kitsunai, Y.Hiraoka, T.Shibayama and H.Kayano: "Development of Molybdenum Alloy with High Toughness at Low Temperatures", Mater. Trans., JIM, 37(1996)89-97.
- 2) M.K.Yoo, Y.Hiraoka, H.Kurishita, H.Kayano and J.Choi: "Recrystallization of TiC Dispersion Mo-Alloy", Int. J. Refr. Met. & Hard Mater., 14(1996)355-364.
- 3) 平岡 裕, 星加哲志: "純モリブデン再結晶板の延性-脆性遷移特性に及ぼす試験片寸法の影響", 粉体および粉末冶金, 42(1995)108-112.
- 4) T.Hoshika, S.Yoshimura and Y.Hiraoka: "Evaluation of Low-Temperature Fracture Characteristics of Molybdenum by Means of Tensile Tests and Bend Tests", Proc. of 14th Int. Plansee Sem., Reutte/Tirol, (1997)p.1018-1025.
- 5) Y.Hiraoka, T.Hoshika, M.K.Yoo and J.Choi: "Specimen Size Effect on Bend Properties of Molybdenum Doped with Potassium-Silicate", 粉体および粉末冶金, 42(1995)964-968.
- 6) Y.Hiraoka: "Significant Effect of Carbon Content in the Low-Temperature Fracture Behavior of Molybdenum", Trans. JIM, 31(1990)861-864.
- 7) Y.Hiraoka and S.Yoshimura: "Effect of Complex Additions of Re or Ti with C on the Strength and Ductility of Recrystallized Molybdenum", Int. J. Refr. Met. & Hard Mater., 12(1993-1994)261-268.
- 8) Y.Hiraoka and T.Hoshika: "Parameter Representing Low-Temperature Fracture Strength in Molybdenum Having an Elongated and Large Grain Structure", Int. J. Refr. Met. & Hard Mater., (1998) submitted
- 9) S.Miyazaki, K.Shibata and H.Fujita: "Effect of Specimen

Aggregates with Various Grain Sizes", Acta metall., 27(1979)
855-862.
10) K.Miyahara, C.Tada, T.Uda and N.Igata: "The Effects of Grain

and Specimen Sizes on Mechanical Properties of Type 316
Austenitic Stainless Steel", J. Nucl. Mater., 133-134(1985)506-
510.